

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-114803

(43)Date of publication of application : 07.05.1996

(51)Int.Cl.

G02F 1/1337
G02F 1/1337
G02F 1/1337

(21)Application number : 06-248190

(71)Applicant : CATALYSTS & CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.10.1994

(72)Inventor : NAKAI MITSURU
KOYANAGI TSUGUO
KOMATSU MICHIO
TOKAJI HIDEAKI

54) COATING LIQUID FOR FORMING ORIENTED FILM AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL

57)Abstract:

PURPOSE: To form an oriented film having an excellent charge prevention effect so that no defective display occurs in a liquid crystal display cell without burning of an image caused in a liquid crystal display cell by using fine particles of ion-conductive inorg. compd. as conductive fine particles in a coating liquid to form the oriented film.

CONSTITUTION: The coating liquid to form an oriented film consists of conductive fine particles, material to form an oriented film, and org. solvent. As for the conductive fine particles, fine particles of ion-conductive inorg. compd. are used. Then an oriented film containing this ion-conductive inorg. compd. is formed on a transparent electrode of a liquid crystal display cell. The particles of ion-conductive inorg. compd. show conductivity by the movement of cation or anion in the particles. Thereby, even when the fine particles of ion-conductive inorg. compd. are brought into contact with an electron-conductive foreign matter mixed into the liquid crystal in the liquid display crystal cell, electric continuity is hardly produced in the contact area. Therefore, defective display of a liquid crystal display cell caused by continuity in the contact area between electron-conductive particles and the foreign matter is not generated.

LEGAL STATUS

Date of request for examination] 16.01.2001

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number] 3405607

Date of registration] 07.03.2003

Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Date of extinction of right]

NOTICES

IP0 and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

!***** shows the word which can not be translated.

!In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

Claim(s)]

Claim 1] Coating liquid for orientation film formation which consists of a conductive particle, a charge of orientation film formation material, and an organic solvent, and is characterized by said conductive particle being an ion conductivity inorganic compound particle.

Claim 2] Coating liquid according to claim 1 characterized by said ion conductivity inorganic compound being the antimony oxide with which at least one sort of elements chosen from P, B, Si, and Ti may be doped.

Claim 3] The liquid crystal display cell characterized by having the substrate with a transparent electrode with which a transparent electrode and the orientation film were formed in this sequence on the substrate, and said orientation film containing the ion conductivity inorganic compound particle.

Translation done.]

IP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

!**** shows the word which can not be translated.

!.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

Detailed Description of the Invention]

0001]

Field of the Invention] This invention relates to the liquid crystal display cel equipped with the coating liquid for forming the orientation film on the transparent electrode of the substrate with a transparent electrode used for a liquid crystal display cel, and the substrate with a transparent electrode with which a transparent electrode and the orientation film were formed in this sequence on the substrate.

0002]

Background of the Invention] The liquid crystal display cel conventionally equipped with the substrate with a transparent electrode of a pair with which a transparent electrode and the orientation film were formed in this sequence on the glass substrate is known. this liquid crystal display cel -- as a transparent electrode -- ITO (Indium Tin Oxide) etc. -- the transparent conductive film is formed. Moreover, polymers, such as polyimide, are used as orientation film.

0003] Furthermore, the liquid crystal display cel by which the thin film transistor (TFT) was formed in the transparent electrode part mentioned above with the transparent electrode is also known. In these liquid crystal display cels, by making a spacer intervene between the orientation film of the substrate with a transparent electrode of said pair, it is adjusted so that the distance between transparent electrodes may become fixed. Moreover, these liquid crystal display cels are manufactured by enclosing liquid crystal between the transparent electrodes which did in this way and were adjusted to predetermined spacing.

0004] By the way, in case these liquid crystal display cels are manufactured, rubbing processing is performed so that the liquid crystal which touches the orientation film may carry out orientation to each orientation film of the substrate with a transparent electrode of said pair in the predetermined direction.

0005] Under the present circumstances, in the conventional liquid crystal display cel, degradation may arise for TFT component in the liquid crystal display cel which the orientation film generated heat, and was destroyed in this discharge process, or was equipped with TFT, or the display unevenness which static electricity occurs on the orientation film, and this static electricity discharges in large quantities through a transparent electrode in an instant, and originates in electrification of the orientation film may arise in a liquid crystal display cel.

0006] On the other hand, these people will have proposed the liquid crystal display cel equipped with the substrate with a transparent electrode of the pair which has a header and such a conductive transparency protective coat for destruction of the orientation film resulting from said static electricity being prevented, if a conductive transparency protective coat is formed between the transparent electrode of the substrate with a transparent electrode of said pair, and the orientation film (JP,5-232459,A).

0007]

IPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2. **** shows the word which can not be translated.
- 3. In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

Field of the Invention] This invention relates to the liquid crystal display cel equipped with the coating liquid for forming the orientation film on the transparent electrode of the substrate with a transparent electrode used for a liquid crystal display cel, and the substrate with a transparent electrode with which a transparent electrode and the orientation film were formed in this sequence on the substrate.

0002]

Background of the Invention] The liquid crystal display cel conventionally equipped with the substrate with a transparent electrode of a pair with which a transparent electrode and the orientation film were formed in this sequence on the glass substrate is known. this liquid crystal display cel -- as a transparent electrode -- ITO (Indium Tin Oxide) etc. -- the transparent conductive film is formed. Moreover, polymers, such as polyimide, are used as orientation film.

0003] Furthermore, the liquid crystal display cel by which the thin film transistor (TFT) was formed in the transparent electrode part mentioned above with the transparent electrode is also known. In these liquid crystal display cels, by making a spacer intervene between the orientation film of the substrate with a transparent electrode of said pair, it is adjusted so that the distance between transparent electrodes may become fixed. Moreover, these liquid crystal display cels are manufactured by enclosing liquid crystal between the transparent electrodes which did in this way and were adjusted to predetermined spacing.

0004] By the way, in case these liquid crystal display cels are manufactured, rubbing processing is performed so that the liquid crystal which touches the orientation film may carry out orientation to each orientation film of the substrate with a transparent electrode of said pair in the predetermined direction.

0005] Under the present circumstances, in the conventional liquid crystal display cel, degradation may arise for TFT component in the liquid crystal display cel which the orientation film generated heat, and was destroyed in this discharge process, or was equipped with TFT, or the display unevenness which static electricity occurs on the orientation film, and this static electricity discharges in large quantities through a transparent electrode in an instant, and originates in electrification of the orientation film may arise in a liquid crystal display cel.

0006] On the other hand, these people will have proposed the liquid crystal display cel equipped with the substrate with a transparent electrode of the pair which has a header and such a conductive transparency protective coat for destruction of the orientation film resulting from said static electricity being prevented, if a conductive transparency protective coat is formed between the transparent electrode of the substrate with a transparent electrode of said pair, and the orientation film (JP,5-232459,A).

0007] Moreover, it is checked by this invention persons that this conductive transparency protective coat is effective also when preventing the phenomenon in which an image does not change, even if it is going to drive, the seizure, i.e., the liquid crystal display cel, of the image produced after indicating the static image by long operation in a liquid crystal display cel, and is going to change an image.

PO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
**** shows the word which can not be translated.
In the drawings, any words are not translated.

EFFECT OF THE INVENTION

Effect of the Invention] According to the coating liquid for orientation film formation concerning this invention, the orientation film excellent in the antistatic nature containing an ion conductivity inorganic compound particle can be formed on the transparent electrode of a base material with a transparent electrode.

[037] for this reason, in the liquid crystal display cell which requires the orientation film containing such an ion conductivity inorganic compound particle for this invention formed on the transparent electrode Destruction of the orientation film resulting from discharge of static electricity generated on the orientation film when rubbing processing of the orientation film was carried out, and the degradation of a TFT component, Or even if the display unevenness of the liquid crystal display cell resulting from electrification of the orientation film is prevented and it displays a long duration static image on a liquid crystal display cell continuously, the display unevenness of the liquid crystal display cell which printing of a display image does not take place, therefore originates in the seizure of a display image does not arise.

[038] There is no possibility that a flow cannot produce it easily by this contact part even if the liquid crystal display cell which furthermore starts this invention contacts the foreign matter of the electronic conduction nature which the orientation film containing an electronic conduction nature inorganic compound particle is mixing in liquid crystal in a liquid crystal display cell unlike the liquid crystal display cell formed on the transparent electrode, and the poor display of the liquid crystal display cell resulting from a flow in this contact part may arise. Moreover, in the liquid crystal display cell concerning this invention, the irregular color of the trouble resulting from conductive organic polymeric materials, for example, the change by conductive humidity, and a liquid crystal display cell, the orientation unevenness of liquid crystal, etc. do not arise.

[039] Moreover, according to this invention, the orientation film which has the function as rebound face coating film according to the loadings of an ion conductivity inorganic compound particle etc. can be formed on the transparent electrode of a base material with a transparent electrode, therefore when the poor display of the liquid crystal display cell which the orientation film damages with a foreign matter, a spacer, etc., and is produced a liquid crystal display cell can be prevented, generating of the blemish of the orientation film resulting from rubbing can also be prevented.

[040] Moreover, since it is not necessary to perform the above heating-at-high-temperature processings, according to this invention, the liquid crystal display cell with a color filter equipped with the color filter whose heat-resistant temperature is about 150-200 degrees C can be offered.

translation done.]

IP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
***** shows the word which can not be translated.
In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

Example] Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited to these examples.
0042]

Example 1] The coating liquid for orientation film formation of an example 1 was prepared by mixing antimony oxide sol (10 % of the weight of solid content concentration) 16g which made 100g (the Nissan Chemical Industries, Ltd. make, SANEBASE SE-4110, solid content concentration: 8 % of the weight) of charges of orientation film formation material distribute the antimony oxide particle of the mean diameter shown in Table 1 in the dispersion medium shown in Table 1.

0043] The substrate with a transparent electrode with which it calcinates for 30 minutes at 200 degrees C, and transparent electrode and the orientation film are formed in this sequence on the glass substrate on the transparent electrode of the substrate with a transparent electrode (the Asahi Glass Co., Ltd. make, 30-ohm type) with which the ITO transparent electrode was formed in the shape of a pattern on the glass substrate after applying ***** for orientation film formation of an example 1 by the flexographic printing method and drying for 5 minutes at 90 degrees C was created.

0044] The following evaluations were performed to the orientation film of this substrate with a transparent electrode.

1) The thickness of the thickness orientation film was measured by the contact process thickness gage product made from Taylor HOBUSON).

2) The surface electrical resistance of the surface-electrical-resistance orientation film was measured with the analog insulation-resistance tester (YOKOGAWA INSU vine face company make 2406A24).

3) After drawing a line on the orientation film with a pencil, carrying out the load of the 1kg of the loads to the pencil of pencil degree-of-hardness predetermined hardness, the existence of the blemish formed on the orientation film was observed, and the minimum pencil degree of hardness which makes a blemish form on the orientation film estimated the degree of hardness of the orientation film.

4) BENKOTON was slid 50 times by 500g of loads on the abrasion-proof nature orientation film, the case where the blemish had not reached to the transparent electrode side of a substrate with a transparent electrode as estimated as good (O), and the case where the blemish had reached to the transparent electrode side of a substrate with a transparent electrode was estimated as the defect (x).

5) Muddiness of the appearance orientation film and the existence of milkiness were observed, the case where there was not each of muddiness and milkiness was estimated as good (O), and the case where there was either muddiness and milkiness at least was estimated as the defect (x).

6) The electrification damping time after electrifying the electrification damping-time orientation film was measured in ONESUTO meter (product made from Kasuga Electrical and electric equipment), and it was estimated that the antistatic engine performance of the orientation film was good, so that the electrification damping time was short.

0045] The above (1) The evaluation result of - (6) is shown in Table 2.

0046]

Examples 2 and 3] The coating liquid for orientation film formation of examples 2 and 3 was prepared like the example 1 except having used the ion conductivity inorganic compound sol which consists of the ion conductivity organic compound particle and dispersion medium which replace with an antimony oxide sol and are shown in Table 1.

0047] Thus, the substrate with a transparent electrode with which a transparent electrode and the orientation film are formed in this sequence on the glass substrate like the example 1, respectively was created using the coating liquid for orientation film formation of the acquired examples 2 and 3, and the same evaluation as an example 1 was performed to the orientation film of each substrate with a transparent electrode.

0048] A result is shown in Table 2.

0049]

Example 4] The coating liquid for orientation film formation of an example 4 was prepared by mixing antimony oxide sol (10 % of the weight of solid content concentration) 48g which made 100g (the Japan Synthetic Rubber

Co., Ltd. make, OPUTOMA AL-1524, solid content concentration:24 % of the weight) of charges of orientation film formation material distribute the antimony oxide particle of the mean diameter shown in Table 1 in the dispersion medium shown in Table 1.

[0050] Thus, the substrate with a transparent electrode with which a transparent electrode and the orientation film are formed in this sequence on the glass substrate like the example 1 was created using the coating liquid for orientation film formation of the acquired example 4, and the same evaluation as an example 1 was performed on the orientation film of this substrate with a transparent electrode.

[0051]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is a drawing for explaining the electric conduction device of an ion conductivity inorganic compound particle.

[Translation done.]

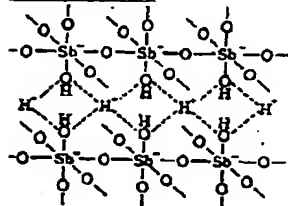
*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-114803

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1337	5 0 0			
	5 1 5			
	5 2 0			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-248190

(22) 出願日 平成6年(1994)10月13日

(71) 出願人 000190024

触媒化成工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

(72) 発明者 中 井 満

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触

媒化成工業株式会社若松工場内

(72) 発明者 小 柳 嗣 雄

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触

媒化成工業株式会社若松工場内

(72) 発明者 小 松 通 郎

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触

媒化成工業株式会社若松工場内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 配向膜形成用塗布液および液晶表示セル

(57) 【要約】

【目的】 配向膜に電子伝導性無機酸化物微粒子や微粒子状の導電性有機高分子を含有させたことに起因する問題点が回避でき、しかも帯電防止能に優れ、液晶表示セルで生じる画像の焼き付きが防止できるような配向膜を形成することができる配向膜形成用塗布液、およびこのような優れた配向膜を有する液晶表示セルを提供する。

【構成】 導電性微粒子と配向膜形成用材料と有機溶媒とからなり、前記導電性微粒子がイオン伝導性無機化合物微粒子である配向膜形成用塗布液、および基板上に透明電極および配向膜がこの順序で形成された透明電極付基板を備え、前記配向膜がイオン伝導性無機化合物微粒子を含有している液晶表示セル。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性微粒子と配向膜形成用材料と有機溶媒とからなり、前記導電性微粒子がイオン伝導性無機化合物微粒子であることを特徴とする配向膜形成用塗布液。

【請求項 2】 前記イオン伝導性無機化合物が、P、B、Si および Ti から選ばれる少なくとも 1 種の元素がドーピングされていてもよい酸化アンチモンであることを特徴とする請求項 1 に記載の塗布液。

【請求項 3】 基板上に透明電極および配向膜がこの順序で形成された透明電極付基板を備え、前記配向膜がイオン伝導性無機化合物微粒子を含有していることを特徴とする液晶表示セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、液晶表示セルに用いられる透明電極付基板の透明電極上に配向膜を形成するための塗布液、および基板上に透明電極および配向膜がこの順序で形成された透明電極付基板を備えた液晶表示セルに関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来より、ガラス基板上に透明電極および配向膜がこの順序で形成された一対の透明電極付基板を備えた液晶表示セルが知られている。この液晶表示セルでは透明電極としてITO (Indium Tin Oxide) などの透明導電性膜が形成されている。また、配向膜としてはポリイミドなどの重合体が用いられている。

【0003】さらに、上述した透明電極部位に、透明電極とともに薄膜トランジスタ (TFT) が形成された液晶表示セルも知られている。これらの液晶表示セルでは、前記一対の透明電極付基板の配向膜間にスペーサを介在させることにより透明電極間距離が一定となるように調整されている。また、これらの液晶表示セルは、このようにして所定の間隔に調整された透明電極間に液晶を封入することによって製造されている。

【0004】ところで、これらの液晶表示セルを製造する際には、前記一対の透明電極付基板のそれぞれの配向膜に、配向膜と接する液晶が所定の方向に配向するようにラビング処理が行われている。

【0005】この際、従来の液晶表示セルでは、配向膜上に静電気が発生し、この静電気が透明電極を通して瞬時に大量に放電され、この放電過程で配向膜が発熱して破壊されたり、TFT を備えた液晶表示セルで TFT 素子に性能低下が生じたり、あるいは配向膜の帯電に起因する表示むらが液晶表示セルに生じたりする場合がある。

【0006】これに対し、本出願人は、前記一対の透明電極付基板の透明電極と配向膜との間に導電性透明保護膜を形成すると前記静電気に起因する配向膜の破壊が防止されることを見出し、このような導電性透明保護膜を

有する一対の透明電極付基板を備えた液晶表示セルを提案している (特開平 5-232459 号公報)。

【0007】また、この導電性透明保護膜は、液晶表示セルで静止画像を長時間表示した後に生じる画像の焼き付き、すなわち、液晶表示セルを駆動して画像を変化させようとしても画像が変化しないという現象を防止する上でも効果的であることが本発明者らによって確認されている。なお、この画像の焼き付きは、液晶表示セルの透明電極間に電圧を印加すると液晶中に含まれているイオン性の不純物が配向膜に吸着するために生じると推定される。

【0008】この導電性透明保護膜を形成するには、通常、300~500℃の温度で透明電極が形成された基板が加熱される。この加熱により、透明電極の抵抗値が上昇して液晶表示セルを駆動する際に必要とされる消費電力が増加したり、あるいは TFT やカラーフィルタを備えた液晶表示セルでは TFT の性能やカラーフィルタの性能が低下するおそれがある。

【0009】このような点から、導電性透明保護膜を透明電極付基板の透明電極と配向膜との間に形成しなくても、静電気に起因する配向膜の破壊や液晶表示セルで生じる画像の焼き付きが防止できるような液晶表示セルの出現が望まれている。

【0010】ところで、特開平 3-92824 号公報には、強誘電性液晶表示素子の双安定性を改良する目的で、導電性微粒子が分散含有された配向膜を備えた液晶表示素子が開示され、また、導電性微粒子としては、Sb がドーピングされた酸化錫などのような電子伝導性無機化合物微粒子、あるいは微粒子状の導電性有機高分子 (カチオン性またはアニオン性のポリマー・ビーズ) が開示されている。

【0011】しかしながら、液晶表示セルの透明電極上に、電子伝導性無機化合物微粒子を分散させた配向膜が形成されている場合、液晶表示セルの液晶内に混入している異物のほとんどが電子伝導性であるために、この異物と電子伝導性無機化合物微粒子とが接触すると、この接触部位で導通が生じ易く、この導通によって液晶表示セルに表示不良が生じるおそれがある。

【0012】また、液晶表示セルの透明電極上に、上述した微粒子状の導電性有機高分子を分散させた配向膜が形成されている場合、この導電性有機高分子は湿度により導電性が大きく変化し、このため、配向膜を形成する際の条件に応じて、得られた液晶表示セルの性能に差異が生じたり、配向膜の表面に露出している導電性有機高分子と液晶との相互作用により、液晶表示セルに色むらが生じたり、あるいは液晶表示セル中の液晶に配向むらが生じるおそれがあり、特に液晶表示セルの性能につき長期信頼性に問題がある。

【0013】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う

問題点を解決しようとするものであって、配向膜に電子伝導性無機化合物微粒子や上述した微粒子状の導電性有機高分子を含有させたことに起因する問題点が回避でき、しかも帯電防止能に優れ、液晶表示セルで生じる画像の焼き付きが防止できるような配向膜を形成することができる配向膜形成用塗布液、およびこのような優れた配向膜を有する液晶表示セルを提供することを目的としている。

【0014】

【発明の概要】本発明に係る配向膜形成用塗布液は、導電性微粒子と配向膜形成用材料と有機溶媒とからなり、前記導電性微粒子がイオン伝導性無機化合物微粒子であることを特徴としている。

【0015】本発明に係る液晶表示セルは、基板上に透明電極および配向膜がこの順序で形成された透明電極付基板を備え、前記配向膜がイオン伝導性無機化合物微粒子を含有していることを特徴としている。

【0016】

【発明の具体的説明】

配向膜形成用塗布液

まず、本発明に係る配向膜形成用塗布液について具体的に説明する。

【0017】本発明に係る配向膜形成用塗布液は、導電性微粒子と配向膜形成用材料と有機溶媒とからなっている。有機溶媒としては、従来の配向膜形成用塗布液で用いられている有機溶媒が採用され、具体的にはN-メチルピロリドン、γ-ブチラクトン、ブチルセルソルブ、高級アルコール、グリコール類などが挙げられる。

【0018】配向膜形成用材料としては、従来の配向膜形成用塗布液で用いられている配向膜形成用材料が採用され、具体的にはポリアミック酸、可溶性ポリイミド、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

【0019】本発明に係る配向膜形成用塗布液では導電性微粒子としてイオン伝導性無機化合物微粒子が採用される。イオン伝導性無機化合物としては、たとえばパイロクロア型結晶構造を有する金属酸化物が挙げられる。また、このようなパイロクロア型結晶構造を有する金属酸化物としては、アンチモン、鉛、ビスマス、ルテニウム、カドミウム、イットリウム、タリウム、インジウム、銅、ガドリニウムなどの金属酸化物、または2種以上のこれらの金属酸化物が複合化した複合金属酸化物が挙げられる。これらの金属酸化物中には、P、B、SiおよびTiから選ばれる少なくとも1種の元素がドーピングされていてよい。さらにモリブドリン酸、タングストリン酸などのヘテロポリ酸もイオン伝導性を示すので本発明でイオン伝導性無機化合物として用いられる。

【0020】イオン伝導性無機化合物微粒子の平均粒径は、約100nm以下、特に10~80nmであることが好ましい。平均粒径がこのような範囲にあるイオン伝導性無機化合物微粒子を含む配向膜形成用塗布液を用い

ることにより、イオン伝導性無機化合物微粒子が単分散された配向膜を透明電極付基材の透明電極上に形成することができる。

【0021】イオン伝導性無機化合物微粒子が単分散された配向膜を透明電極付基材の透明電極上に形成する点から、本発明に係る配向膜形成用塗布液中にイオン伝導性無機化合物微粒子が単分散されていることが好ましい。

【0022】イオン伝導性無機化合物微粒子が単分散されている配向膜形成用塗布液を得る方法としては、配向膜形成用材料を有機溶媒中に溶解して含む配向膜形成用材料の溶液中にイオン伝導性無機化合物微粒子を直接分散させる方法、配向膜形成用材料の溶液に用いられている有機溶媒、あるいはこの有機溶媒と相溶する有機溶媒中にイオン伝導性無機化合物微粒子が分散されているゾルと、配向膜形成用材料の溶液とを混合する方法などが挙げられる。

【0023】本発明に係る配向膜形成用塗布液中の配向膜形成用材料とイオン伝導性無機化合物微粒子との配合量は、配向膜形成用塗布液を用いて形成される配向膜の樹脂成分1重量部当り0.01重量部以上、0.8重量部以下、好ましくは0.05~0.4重量部のイオン伝導性無機化合物微粒子が配向膜形成用塗布液に含まれるように調整することが望ましい。

【0024】上記配合量が0.01重量部未満の場合には本発明の目的を達成するのに十分な帯電防止能を発揮する配向膜が得られないことがあり、逆に、0.8重量部を越える場合には十分な硬度および機械的強度を有する配向膜が得られないことがある。

【0025】本発明に係る配向膜形成用塗布液の固形分濃度は、塗布液の流動性、後述するような厚さの配向膜を形成するなどの点から、1~50重量%、好ましくは5~30重量%であることが望ましい。

【0026】本発明に係る配向膜形成用塗布液から、たとえば次のようにして透明電極付基板の透明電極上に配向膜が形成される。まず、スピナー法、フレキソ印刷法などの方法で透明電極付基板の透明電極上に本発明に係る配向膜形成用塗布液を塗布する。

【0027】このようにして透明電極上に塗膜が形成された透明電極付基板を120~250℃の温度で加熱して透明電極付基板の透明電極上に配向膜を形成する。次いで、このようにして得られた配向膜の表面に、配向膜と接する液晶が所定の方向に配向するようにラビング処理を施す。

【0028】液晶表示セル

次いで、本発明に係る液晶表示セルについて説明する。本発明に係る液晶表示セルは、基板上に少なくとも透明電極および配向膜がこの順序で形成された透明電極付基板を備えている。

【0029】基板としては、公知の液晶表示セルで用い

られている基板が採用でき、通常、ガラス、プラスチックなどの透明基板が用いられている。この基板上には、ITO薄膜などの公知の透明電極が形成されている。また、この透明電極部位には、透明電極とともに薄膜トランジスタ(TFT)、カラーフィルターなどが形成されていてもよい。さらには、透明電極と配向膜との間に透明保護膜が形成されていてもよい。

【0030】本発明では、この透明電極上に上述したようなイオン伝導性無機化合物微粒子を含む配向膜が形成されている。この配向膜の厚さは、通常、10~100 nm、好ましくは30~70 nmである。

【0031】本発明に係る液晶表示セルで配向膜中に含まれているイオン伝導性無機化合物微粒子は、電子が粒子内を移動することによって導電性を示す電子伝導性粒子とは異なり、カチオンまたはアニオンが粒子内を移動することによって導電性を示す。このため、イオン伝導性無機化合物微粒子は、液晶表示セル中で液晶に混入している電子伝導性の異物と接触してもこの接触部位で導通が生じ難く、電子伝導性粒子と液晶に混入している異物との接触部位で生じる導通に起因する液晶表示セルの表示不良が生じるおそれはない。

【0032】電子伝導性物質の代表例としては、Sbがドーパされた酸化錫が挙げられる。このSbがドーパされた酸化錫では、4価の錫酸化物の結晶格子中に5価のSbがドーパされており、このSb部位で生じた自由電子が電気伝導に関与する。

【0033】これに対し、イオン伝導性無機化合物の代表例としては、酸化アンチモンが挙げられる。この酸化アンチモンは、 $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$ で示される含水酸化物であり、図1に示すように H^+ (プロトン) を内包する結晶構造をとるといわれている。酸化アンチモンでは、この H^+ が電気伝導に関与する。

【0034】また、イオン伝導性無機化合物微粒子は、上述した微粒子状の導電性有機高分子のように湿度により導電性が大きく変化することはなく、また、液晶と相互作用して液晶表示セルに色むらを生じさせたり、あるいは液晶表示セル中の液晶に配向むらを生じさせたりするおそれもない。

【0035】本発明に係る液晶表示セルは、上述したような配向膜を有する一対の透明電極付基板を備えている。この一対の透明電極付基板を備えた液晶表示セルは、たとえば、それぞれの配向膜に所定のラビング処理を施した後、この一対の透明電極付基板の配向膜間にスペーサを介設し、次いでこのようにして一定間隔に調整された透明電極間に液晶を封入するなど、公知の方法で製造される。

【0036】

【発明の効果】本発明に係る配向膜形成用塗布液によれば、イオン伝導性無機化合物微粒子を含む帯電防止性に優れた配向膜を透明電極付基材の透明電極上に形成する

ことができる。

【0037】このため、このようなイオン伝導性無機化合物微粒子を含む配向膜が透明電極上に形成された本発明に係る液晶表示セルでは、配向膜をラビング処理した際に配向膜に発生した静電気の放電に起因する配向膜の破壊およびTFT素子の性能低下、あるいは配向膜の帯電に起因する液晶表示セルの表示むらが防止され、また、液晶表示セルに連続的に長時間静止画像を表示しても表示画像の焼き付きが起こることがなく、したがって表示画像の焼き付きに起因する液晶表示セルの表示むらが生じることもない。

【0038】さらに本発明に係る液晶表示セルは、電子伝導性無機化合物微粒子を含む配向膜が透明電極上に形成された液晶表示セルとは異なり、液晶表示セル中で液晶に混入している電子伝導性の異物と接触してもこの接触部位で導通が生じ難く、この接触部位での導通に起因する液晶表示セルの表示不良が生じるおそれはない。また、本発明に係る液晶表示セルでは、導電性有機高分子材料に起因する問題点、たとえば導電性の湿度による変化、液晶表示セルの色むら、液晶の配向むらなどが生じることもない。

【0039】また、本発明によれば、イオン伝導性無機化合物微粒子の配合量などに応じてハードコート膜としての機能を有している配向膜を透明電極付基材の透明電極上に形成することができ、したがって、液晶表示セルで異物やスペーサーなどにより配向膜が損傷して生じる液晶表示セルの表示不良が防止できる上、ラビングに起因する配向膜の傷の発生も防止できる。

【0040】また、上記のような高温加熱処理を行わなくてもよいので、本発明によれば、耐熱温度が約150~200℃のカラーフィルターを備えたカラーフィルター付液晶表示セルを提供することができる。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0042】

【実施例1】配向膜形成用材料(日産化学工業(株)製、サンエバー SE-4110、固形分濃度:8重量%)100gに、表1に示す平均粒径の酸化アンチモン微粒子を表1に示す分散媒中に分散させた酸化アンチモンゾル(固形分濃度10重量%)16gを混合することにより実施例1の配向膜形成用塗布液を調製した。

【0043】ガラス基板上にITO透明電極がパターン状に形成された透明電極付基板(旭硝子(株)製、30Ωタイプ)の透明電極上に、実施例1の配向膜形成用塗布液をフレキソ印刷法で塗布し、90℃で5分間乾燥した後、200℃で30分間焼成して、ガラス基板上に透明電極および配向膜がこの順序で形成されている透明電極付基板を作成した。

【0044】この透明電極付基板の配向膜に対して次の

ような評価を行った。

(1) 膜厚

配向膜の膜厚を接触式膜厚計（テイラーホブソン社製）で測定した。

(2) 表面抵抗

配向膜の表面抵抗をアナログ絶縁抵抗計（横河インスツルメンツ社製 2406A24）で測定した。

(3) 鉛筆硬度

所定の硬さの鉛筆に荷重 1 Kg を負荷しながら鉛筆で配向膜上に線引きした後、配向膜上に形成された傷の有無を観察し、配向膜上に傷を形成させる最低の鉛筆硬度で配向膜の硬度を評価した。

(4) 耐擦傷性

配向膜上でベンコットンを荷重 500 g で 50 回摺動させ、透明電極付基板の透明電極面まで傷が達していない場合を良（○）と評価し、透明電極付基板の透明電極面まで傷が達している場合を不良（×）と評価した。

(5) 外観

配向膜の濁りおよび白化の有無を観察し、濁りおよび白化がいずれもない場合を良（○）と評価し、濁りおよび白化のうち、すくなくともどちらか一方がある場合を不良（×）と評価した。

(6) 帯電減衰時間

配向膜に帯電させた後の帯電減衰時間をオネストメーター（春日電気（株）製）で測定し、帯電減衰時間が短い程、配向膜の帯電防止性能がよいと評価した。

【0045】上記（1）～（6）の評価結果を表 2 に示す。

【0046】

【実施例 2、3】酸化アンチモンゾルに代えて表 1 に示すイオン伝導性無機化合物微粒子および分散媒からなるイオン伝導性無機化合物ゾルを用いた以外は実施例 1 と同様にして実施例 2 および 3 の配向膜形成用塗布液を調製した。

【0047】このようにして得られた実施例 2 および 3 の配向膜形成用塗布液を用いて、それぞれ実施例 1 と同様にしてガラス基板上に透明電極および配向膜がこの順序で形成されている透明電極付基板を作成し、それぞれの透明電極付基板の配向膜に対して実施例 1 と同様の評

価を行った。

【0048】結果を表 2 に示す。

【0049】

【実施例 4】配向膜形成用材料（日本合成ゴム（株）製、オプトマー AL-1524、固形分濃度：24 重量%）100 g に、表 1 に示す平均粒径の酸化アンチモン微粒子を表 1 に示す分散媒中に分散させた酸化アンチモンゾル（固形分濃度 10 重量%）48 g を混合することにより実施例 4 の配向膜形成用塗布液を調製した。

【0050】このようにして得られた実施例 4 の配向膜形成用塗布液を用いて、実施例 1 と同様にしてガラス基板上に透明電極および配向膜がこの順序で形成されている透明電極付基板を作成し、この透明電極付基板の配向膜に対して実施例 1 と同様の評価を行った。

【0051】結果を表 2 に示す。

【0052】

【実施例 5、6】酸化アンチモンゾルに代えて表 1 に示すイオン伝導性無機化合物微粒子および分散媒からなるイオン伝導性無機化合物ゾルを用いた以外は実施例 4 と同様にして実施例 5 および 6 の配向膜形成用塗布液を調製した。

【0053】このようにして得られた実施例 5 および 6 の配向膜形成用塗布液を用いて、それぞれ実施例 1 と同様にしてガラス基板上に透明電極および配向膜がこの順序で形成されている透明電極付基板を作成し、それぞれの透明電極付基板の配向膜に対して実施例 1 と同様の評価を行った。

【0054】結果を表 2 に示す。

【0055】

【比較例 1】実施例 1 の配向膜形成用塗布液に代えて配向膜形成用材料（日産化学工業（株）製、サンエバー SE-4110、固形分濃度：8 重量%）のみを用いた以外は実施例 1 と同様にしてガラス基板上に透明電極および配向膜がこの順序で形成されている透明電極付基板を作成し、それぞれの透明電極付基板の配向膜に対して実施例 1 と同様の評価を行った。

【0056】結果を表 2 に示す。

【0057】

【表 1】

表 1

	微粒子の種類	平均粒径 (nm)	分散媒
実施例 1	Sb_2O_3	20	N-メチルピロリドン
実施例 2	Pドーブ Sb_2O_3	30	N-メチルピロリドン
実施例 3	$Bi_2Ru_2O_7$	80	N-メチルピロリドン
実施例 4	Sb_2O_3	20	γ -ブチロラクトン
実施例 5	Siドーブ Sb_2O_3	50	γ -ブチロラクトン
実施例 6	$BiPbRuO_6$	80	γ -ブチロラクトン

【0058】

* * 【表2】
表 2

	膜 厚 (nm)	表面抵抗 (Ω/\square)	鉛筆硬度	耐擦傷性	外観	帯電減衰 時間 (秒)
実施例 1	100	2×10^{11}	3H	○	○	1
実施例 2	120	7×10^{11}	2H	○	○	2
実施例 3	150	8×10^{11}	H	○	○	5
実施例 4	100	1×10^{11}	3H	○	○	1
実施例 5	120	2×10^{12}	4H	○	○	3
実施例 6	140	3×10^{12}	H	○	○	5
比較例 1	100	$> 10^{14}$	<F	×	○	>30

【0059】

【実施例7】実施例1ないし3でそれぞれ得られたガラス基板上に透明電極および配向膜がこの順序で形成されている2枚の透明電極付基板の配向膜表面に所定のラビング処理を施した後、この2枚の透明電極付基板を用いて、セルギャップ6.5 μ mのSTN液晶表示セルを10組ずつ作成した。それぞれの液晶表示セルを用いて液晶表示装置を組み立て、その作動状態を観察したところ、液晶表示装置の液晶表示セルにはいずれも表示むらが生じなかった。また、DC3Vで100時間通電した後の液晶表示セルにはいずれも焼き付けが生じていなかった。

【0060】

【比較例2】比較例1で得られたガラス基板上に透明電極および配向膜がこの順序で形成されている透明電極付基板を用いた以外は実施例7と同様にしてSTN液晶表示セルを備えた液晶表示装置を10組組み立て、実施例7と同様の評価を行った。

【0061】この結果、10組中4組の液晶表示セルに表示むらが生じ、6組の液晶表示セルに焼き付けが生じ

ていた。

【0062】

【実施例8】ガラス基板上に透明電極、TFTおよび実施例4の配向膜形成用塗布液を用いて形成された配向膜がこの順序で積層されている透明電極付基板と、ガラス基板上にカラーフィルター、透明電極および実施例4の配向膜形成用塗布液を用いて形成された配向膜がこの順序で積層されている透明電極付基板とを用いてセルギャップ5.0 μ mのTFT型液晶カラー表示セルを10組作成した。

【0063】この液晶表示セルを用いて液晶表示装置を組み立て、その作動状態を観察したところ、液晶表示装置の表示セルにはいずれも表示むらが生じなかった。また、DC3Vで100時間通電した後の表示セルにはいずれも焼き付けが生じていなかった。

【0064】

【比較例3】実施例4の配向膜形成用塗布液に代えて配向膜形成用材料（日産化学工業（株）製、サンエバーSE-4110、固形分濃度：8重量%）のみを用いて配向膜が形成されている以外は実施例8と同様にしてT

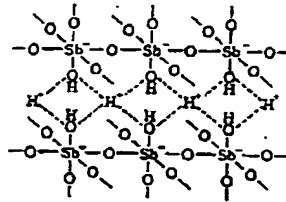
FT型液晶カラー表示セルを備えた液晶表示装置を組み立て、その作動状態を観察したところ、10組中2組の液晶表示セルに表示むらが生じ、4組の液晶表示セルに焼き付けが生じた。

* 【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、イオン伝導性無機化合物微粒子の電気伝導機構を説明するための図面である。

*

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 戸 梶 秀 章

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触
媒化成工業株式会社若松工場内